

DERWENT-ACC-NO: 1985-071912

DERWENT-WEEK: 198512

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Magnetic iron powder prepn. - by treating it with iron
oxide in steam contg. hydrogen atmosphere

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0135102 (July 26, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60026602 A	February 9, 1985	N/A	004	N/A
JP 93007441 B	January 28, 1993	N/A	004	B22F 001/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60026602A	N/A	1983JP-0135102	July 26, 1983
JP 93007441B	N/A	1983JP-0135102	July 26, 1983
JP 93007441B	Based on	JP 60026602	N/A

INT-CL (IPC): B22F001/02, B22F009/22 , H01F001/06 , H01F001/09

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60026602A

BASIC-ABSTRACT:

In prepn. of magnetic iron particles by coating the surface of metallic iron particles (A) or alloy particles (B) contg. other components than iron with a layer of iron oxide in H₂ atmosphere contg. steam by heat treating (A) or (B) obtd. by reduction at high temp. in reducing gas, in H₂ atmosphere contg. steam. The heat treatment is performed at 200-600 deg.C in H₂ atmosphere having 0.01-10% partial pressure of steam.

The compsn. of the metallic particle is Fe alone, or Fe together with

V,Cr,Mn,Co,Ni,Cu,Zn, etc. The partial pressure of steam in H₂ in the reducing gas is measured by a dew point meter which determines water generated by the reducing reaction. The dew point is pref. at least up to 20 deg.C, more pref. up to -25-50 deg. C.

If the partial pressure of the steam is too small(less than 0.01%), too long time is required for the formation of oxidised film. If it is above 10%, excessive growth or fusion of magnetic particles is caused. If the temp. at the treatment in H₂ atmosphere is above 600 deg.C sintering of magnetic iron particles is caused deteriorating the magnetic characteristics of the product. If the temp is below 200 deg.C, too long time for the formation of oxidised film is required.

USE/ADVANTAGE - Stable magnetic iron oxide powder is easily prepd. is useful for magnetic tape, magnetic disc, etc. Superior electro-magnetic conversion characteristics, sensitivity and bias noise level etc. are obtd. when it is used for magnetic tape.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MAGNETIC IRON POWDER PREPARATION TREAT IRON OXIDE STEAM CONTAIN HYDROGEN ATMOSPHERE

DERWENT-CLASS: L03 M22 P53 T03 V02

CPI-CODES: L03-B02A; M22-H02;

EPI-CODES: T03-A01A; V02-A01B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1508U; 1532U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-031358

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-053655

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—26602

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月9日

B 22 F 1/00

6441—4K

// B 22 F 9/22

7141—4K

H 01 F 1/06

7354—5E

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 磁性鉄粉末の製造方法

高石市加茂4—7—332

⑮ 特 願 昭58—135102

⑯ 発 明 者 水口浩次

⑰ 出 願 昭58(1983)7月26日

高石市東羽衣6—1—134

⑱ 発 明 者 石橋俊則

⑰ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

高石市西取石3—9—142

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

⑱ 発 明 者 平松雅伸

明 細 書

1. 発明の名称

磁性鉄粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

還元性ガス中で加熱還元して製造した金属鉄粒子又は鉄以外の成分を含有する合金粒子を水蒸気を含む水素雰囲気中で加熱処理することにより金属鉄粒子又は鉄以外の成分を含有する合金粒子の表面を酸化鉄層で被覆して磁性鉄粉末を製造するにあたり、水蒸気を含む水素雰囲気中での加熱処理を、雰囲気中の水蒸気分圧0.01%以上10%未満で200℃～600℃の温度範囲で行なうことを特徴とする磁性鉄粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁性鉄粉末、とくに磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録用として良好な品質を有する磁性鉄粉末の製造方法に関するものである。

磁性鉄粉末は、磁気記録媒体の記録密度の高

度化の要求に応えながら、需要が増加しつつあり、その品質の改良も活発に行なわれてきている。磁気特性の優れた金属鉄の製造方法としては、水素、一酸化炭素等の還元性気体により酸化鉄粒子を還元する方式が知られている。そしてこのような気相還元で得られた磁性鉄粉末の大きな表面活性を配慮しながら、気相還元後トルエン等の有機溶剤に浸漬させた後に空気中に取り出して磁性鉄粉末の表面に酸化物の保護膜を形成させ磁性鉄粉を安定化させる方法が採用されている。しかしながら、このような有機溶剤を使用する方法は、有機溶剤自体の品質管理や取り扱いに問題があるうえ、酸化保護膜形成の程度を均一にコントロールし、最終製品の品質を安定に維持する上で難点がある。

この欠点を解決するため、水蒸気を含む水素雰囲気中で磁性鉄粉末を処理する方法が提案されている(特開昭56—203号、特開昭56—51502号)、この方法は、雰囲気中の水蒸気分圧を10%以上100%未満に保持することを特徴としている。この方法によれば、

確かに、有機溶剤の使用に由来する種々の問題は解決されてはいるが、このようにして得た磁性鉄粉末は、その品質上、未だ完全とは言えない。とくに、この方法により製造した磁性鉄粉末を使用した磁気テープは、角型比の低下、出力の低下、バイアスノイズレベルの悪化等を来し、磁気テープ等の磁気記録用としては、品質上好ましくない。

本発明者等は、上述のような問題に鑑み、優れた電磁変換特性を有し感度、バイアスノイズレベルが良好な磁気記録材料に好適な磁性鉄粉末の製造方法について精力的に研究を行ない、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明に係る磁性鉄粉末の製造方法は、還元性ガス中で加熱還元して製造した金属鉄粒子又は鉄以外の成分を含有する合金粒子を水蒸気を含有する水素雰囲気中で加熱処理することにより合金粒子の表面を酸化鉄層で被覆して磁性鉄粉末を製造するにあたり、水蒸気を含有する水素雰囲気中での加熱処理を、雰囲気中の水蒸気分圧0.01%以上10%未満で200

℃～600℃の温度範囲で行なうことを特徴とするものである。

本発明方法により製造される磁性鉄粉末は、各種の分野に有用に使用しうるが、とくに、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録材料用に好適に使用される。

本発明において酸化鉄層を生成させる対象となる金属鉄粒子は、その製法等により限定されるものではなく、金属鉄粒子を生成する技術として一般的に知られているか又はその改良に係る製法により得られるすべてのものが使用しうる。また、金属粒子の組成は、金属鉄又は鉄とV、Cr、 Mn^2+ 、Co、 Ni 、Cu、Zn等の金属の一種若しくは二種以上との合金等、鉄を主成分とした合金のいずれも対象とすることができる。

本発明が適用される金属鉄粒子の製法としては例えば以下の方法がある。

酸化鉄粒子又は鉄以外の成分を含有する酸化鉄粒子を H_2 、CO等の還元性ガス中で加熱還元する。還元の割合は、例えば、水素を用いる場

合には、還元反応で生成する水を露点計等で測定し、通常、露点が-20℃以下、好ましくは-25℃～-50℃になるまで還元操作を続行する。還元処理の後、本発明では、特定量の水蒸気を含有する水素雰囲気中で加熱処理する。

本発明において使用する水素雰囲気は、分圧0.01%以上10%未満の水蒸気を含有する。還元処理を水素で行なう場合、水蒸気は、還元終了時点の水蒸気濃度以上になるように、水素ガス中に添加すればよい。水蒸気の含有量が0.01%未満では、酸化被膜の形成に長時間を要するため好ましくない。また10%以上では、本発明で特定する温度範囲では酸化反応が激しすぎるため磁性鉄粉末が肥大化したり融着したりするので好ましくない。

本発明では水蒸気を含有する水素雰囲気中での処理は200℃～600℃の温度範囲で行なわれる。600℃を越える温度では磁性鉄粉末が焼結してしまい、この粉末の磁気特性も著しく不良でかつ分散性も悪く実用に供しえない。

200℃未満では酸化被膜の形成に長時間を要

するため工業的でない。本発明で採用する水素雰囲気下での処理条件は、水蒸気含有量及び加熱温度の両者の相互的な関係を、磁気テープ等の磁気記録材料に使用したときの品質に照らして、厳密に選択されるものであって、この両条件の範囲外では、例えば、磁気テープにこれを用いた場合、電磁変換特性、感度、バイアスノイズレベル等いずれも不良であり、実用に供しえない。

本発明によれば、品質の安定な磁性鉄粉末を容易な操作で製造することができ、こうして得られた磁性鉄粉末は、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録用として極めて有用に使用され、例えば磁気テープ用として用いた場合には、電磁変換特性、感度、バイアスノイズレベル等とくに優秀な性能を発揮するものである。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

ZnO 1重量部 NiO 5重量部 SiO_2 2重量部 ~~MnO₂ 3重量部~~ MnO₂ 0.4重量部を含有し残

部が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から成る針状比9の酸化鉄粒子を水素ガス中400℃で水素中の水分が露点で-25℃になるまで還元し引き続いて水素ガス中に水蒸気を5 vol%となる様に混入して400℃で1.5時間維持した後系を N_2 で置換して放冷し磁性鉄粉末試料1を得た。

試料1の100gをトルエン200ml中に浸漬した後、これを金属性バットに展開し、50℃に設定した空気中に2時間さらし、トルエン風乾を行なった。これを試料2とする。

繰り返し再現性を見るため上記トルエン中に浸漬する操作を試料1より行い試料3とした。

試料1～3の物性を測定して表1を得た。

表-1

試料番号	Hc(Oe)	$\sigma_s(\text{emu/g})$	$\sigma_r/\sigma_s(-)$	比表面積(m^2/g)
1	1240	160	0.50	35
2	1275	145	0.50	32.5
3	1270	145	0.50	32.5

実施例2

実施例1で用いた酸化鉄粒子を水素ガス中450℃で水素中の水分が露点で-20℃になるまで還元し、引き続いて450℃の水素ガス中に水蒸気を2 vol%となる様に混入するとともに2時間かけて冷却を行ない300℃になったところで系を N_2 で置換して室温まで放冷し磁性鉄粉末試料7を得た。

試料7の100gをトルエン200ml中に浸漬した後、これを金属性バットに展開し、50℃に設定した空気中に2時間さらし、トルエン風乾を行なった。これを試料8とする。

繰り返し再現性を見るため上記トルエン中に浸漬する操作を試料7より行い試料9とした。

試料7～9の物性を測定して表-3を得た。

表-3

試料番号	Hc(Oe)	$\sigma_s(\text{emu/g})$	$\sigma_r/\sigma_s(-)$	比表面積(m^2/g)
7	1170	180	0.49	32
8	1270	150	0.50	31
9	1270	150	0.50	31

比較例1

実施例1で用いた酸化鉄粒子を水素ガス中400℃で、水素中の水分が露点で-25℃になるまで還元し、引き続いて N_2 で置換し放冷し磁性鉄粉末試料4を得た。

試料4の100gをトルエン200ml中に浸漬した後、これを金属性バットに展開し、50℃に設定した空気中に2時間さらし、トルエン風乾を行なった。これを試料5とする。

繰り返し再現性を見るため上記トルエン中に浸漬する操作を試料4より行い試料6とした。

試料4～6の物性を測定して表-2を得た。

表-2

試料番号	Hc(Oe)	$\sigma_s(\text{emu/g})$	$\sigma_r/\sigma_s(-)$	比表面積(m^2/g)
4	1160	175	0.50	36.5
5	1230	135	0.49	34
6	1200	120	0.48	35

比較例2

実施例1で用いた酸化鉄粒子を水素ガス中400℃で水素中の水分が露点で-25℃になるまで還元し、引き続いて水素ガス中に水蒸気を20 vol%となる様に混入して400℃で1時間維持した後系を N_2 で置換して放冷し、磁性鉄粉末試料10を得た。

試料10の100gをトルエン200mlに浸漬した後、これを金属性バットに展開し、50℃に設定した空気中に2時間さらし、トルエン風乾を行なった。これを試料11とする。

試料10、11の物性を測定して表-4を得た。

表-4

試料番号	Hc(Oe)	$\sigma_s(\text{emu/g})$	$\sigma_r/\sigma_s(-)$	比表面積(m^2/g)
10	1250	150	0.49	31
11	1275	140	0.49	30

実施例3～6 比較例3～5

実施例1, 2, 比較例1, 2で得られた各磁性鉄粉末(試料1～11)を用い、次の組成で磁性塗料を調整し、これをポリエステルベース上に塗布、磁界を通して磁性粒子の配向を行なった後、熱風乾燥を行ないカレンダーロールによる平滑化処理を経て評価用の磁気テープを得た。

磁性鉄粉末	60部
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	15部
ポリウレタン樹脂	5部
界面活性剤	0.7部
メチルエチルケトン	75部
メチルイソブチルケトン	75部
潤滑剤	2部

なお、磁性塗料化はボールミル中48時間分散処理をして行なった。各試料粉を用いたテープの特性を測定し表-5を得た。

表-5

	使用した 磁性鉄粉末	磁気特性 (10KOe)			感度 (-20dB入力)			バイアスノイズ dB
		Hc(Oe)	角型比	Br(G)	333Hz	7KHz	12.5KHz	
実施例3	試料2	1160	0.78	3300	+2.0	+5.0	+6.5	-57.0
	試料3	1160	0.78	3300	+2.0	+5.1	+6.6	-57.0
	試料4	1155	0.78	3350	+2.3	+4.7	+6.3	-56.0
比較例3	試料5	1160	0.78	3350	+2.3	+4.7	+6.2	-56.0
	試料6	1120	0.75	2750	+0.8	+3.0	+4.2	-56.6
	試料7	1100	0.73	2650	+0.4	+2.6	+3.6	-57.0
比較例4	試料8	1160	0.75	2950	+1.5	+4.4	+5.5	-55.5
	試料9	1160	0.75	2950	+1.5	+4.4	+5.5	-55.5

実施例1の水素中スチーム徐酸化操作は表-1にみられる様にトルエン風乾の再現性良好で表-5の実施例3, 4にみられる様に磁気テープの品質も安定しておりかつテープの特性も秀れている。

これと同様なことが実施例2についても言える。これに対しスチーム徐酸化操作をしない磁性鉄粉末は、比較例1でみられる様にトルエン風乾の再現性が不良で表-5の比較例3, 4にみられる様に磁気テープの品質が変動し、かつ角型比が低く感度不良である。

また比較例2の水素中スチーム徐酸化操作を施した磁性鉄粉末は、比較例5でみられる様にバイアスノイズレベル及び感度が実施例3, 4に較べて悪化しており表4の比表面積が実施例1の操作に対して小さくなっていることからみて磁性鉄粉末の粒子サイズが肥大化するものと考えられる。

特許出願人

三井東圧化学株式会社